

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 693 187

②1 N° d'enregistrement national :

92 08498

⑤1 Int Cl⁵ : C 07 C 15/08, 7/14, 7/13

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 06.07.92.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 07.01.94 Bulletin 94/01.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
— FR.

⑦2 Inventeur(s) : Hotier Gérard, Roux Guerraz Claude et
Nguyen Thanh Than.

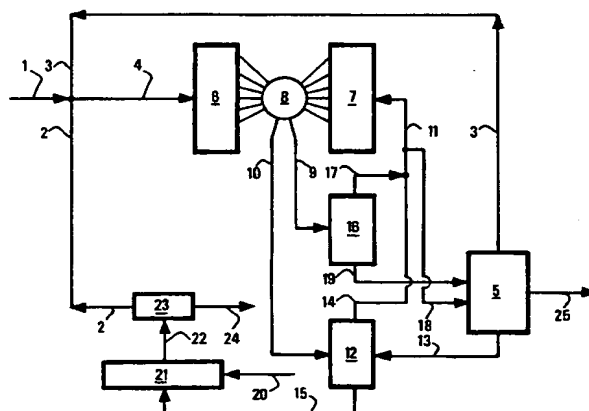
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire :

⑤4 Procédé de séparation du paraxylène dans des hydrocarbures aromatiques en C₈ avec une adsorption à co-courant simulé et une cristallisation.

⑤7 On décrit un procédé permettant de produire et de séparer en continu du paraxylène haute pureté à partir d'une charge d'hydrocarbures en C₈ aromatique.

On utilise en combinaison successivement: 1) une étape de séparation de paraxylène à basse pureté (75 à 98%) par chromatographie d'adsorption à co-courant simulé, avec un rapport de débits de solvant sur charge de 1,2 à 2,5; 2) une étape de purification et de lavage du paraxylène basse pureté au moyen de l'étape de recristallisation (-25 à +10°C) des procédés classiques de production du paraxylène par cristallisation, évitant ainsi un premier étage de ces procédés particulièrement coûteux en énergie; 3) une étape d'isomérisation catalytique de la fraction de la charge épuisée en paraxylène par l'étape de séparation et l'on récupère un isomérat que l'on recycle. On utilise avantageusement le toluène comme solvant de désorption et comme solvant de lavage.



FR 2 693 187 - A1



La présente invention décrit un procédé et un dispositif, améliorés de séparation des hydrocarbures aromatiques en C₈ à partir d'une charge les contenant en majorité soit tous : o-xylène, m-xylène, p-xylène, éthylbenzène, soit au moins deux d'entre eux ; l'application est l'obtention de p-xylène à un degré de pureté suffisant.

5

Une méthode connue de séparation du p-xylène consiste à procéder à une cristallisation fractionnée. On peut citer, parmi les procédés actuellement exploités, les procédés Chevron, Krupp, Amoco, Mazuren et Arco (brevets US 3,177,255 ; US 3,467,724).

- 10 - Les procédés Amoco et Arco utilisent la procédure suivante : la charge, contenant au moins 20% de p-xylène est refroidie de - 50°C à - 70°C, ce qui provoque la cristallisation. On sépare, par filtration, d'une part un gâteau de cristaux dont la teneur globale en paraxylène est de 85 à 90%, ledit gâteau étant imbibé de liquide, et d'autre part, la liqueur mère, contenant encore 7 à 8% de p-xylène. Le gâteau de cristaux est refondu et
- 15 à nouveau refroidi vers - 10°C ce qui provoque une recristallisation ; après une filtration on obtient un nouveau gâteau humide et une seconde liqueur mère contenant de 25% à 40% environ de p-xylène. Le gâteau est lavé avec du toluène, ce qui permet d'obtenir une pureté finale d'au moins 99,5% après élimination du toluène par distillation. Les liqueurs mères peuvent subir un traitement d'isomérisation pour la première ou être recyclées à la charge
- 20 en ce qui concerne la seconde.

- L'autre méthode de séparation des hydrocarbures aromatiques en C₈ et plus particulièrement du p-xylène des trois autres est une méthode de chromatographie liquide dite à contre-courant simulé qui utilise la propriété de certains adsorbants, en particulier
- 25 des zéolites, d'adsorber sélectivement le p-xylène. Les procédés Parex et Aromax utilisent cette méthode.

- La méthode de séparation du p-xylène par cristallisation a pour principal inconvénient le fait que le taux de récupération maximal par passe est limité à environ 60% par suite de
- 30 l'existence d'eutectiques entre le p-xylène et les autres hydrocarbures aromatiques en C₈ et il en résulte la nécessité d'une boucle d'isomérisation importante. De plus, le refroidissement vers -65°C entraîne une dépense énergétique considérable.

- Les procédés par chromatographie liquide continue (par exemple contre-courant simulé) présentent les caractéristiques suivantes : si l'on veut obtenir simultanément une pureté élevée du p-xylène (environ 99,5%) et un taux élevé de récupération (par
- 35

exemple 92%), on est obligé de diviser les colonnes d'adsorbant en un grand nombre de lits (en général 24 lits) et de limiter la productivité de l'unité ; il est démontré que pour une charge contenant environ 20% de p-xylène et 15% d'éthylbenzène, si l'on veut obtenir une pureté de p-xylène de 99,5% et un taux de récupération de 92%, on ne peut dépasser une production de 0,04 m³ de p-xylène par mètre cube d'adsorbant et par heure. Le principal inconvénient de ces procédés réside dans l'investissement élevé dû à la complexité de l'unité. Un autre inconvénient réside dans le fait qu'un ratio solvant/charge élevé est nécessaire pour obtenir une grande pureté (au minimum 2,1 m³/m³) soit au moins 10 m³ de solvant par m³ de paraxylène produit. Il en résulte des dépenses énergétiques importantes pour séparer par distillation le solvant de l'extrait et du raffinat.

Un procédé a été proposé (US 3,939,221 de British Petroleum Chemical) qui combine une première étape de cristallisation sur une charge débarrassée par distillation d'une grande part de l'o-xylène et une deuxième étape de séparation par chromatographie liquide à contre-courant simulé pour épuiser en paraxylène la liqueur mère issue de l'étape de cristallisation. Ce procédé est une simple juxtaposition des deux procédés existants, cristallisation en deux étapes (-65°C et -15°C) et chromatographie liquide continue sur une charge ne contenant que 7 à 8% de paraxylène. Il ne conduit ni à une simplification ni à une modification fondamentale d'aucune des deux étapes, il nécessite un investissement double et son seul avantage est de réduire la taille de la boucle d'isomérisation, ce qui est obtenu aussi bien par le procédé de chromatographie en contre-courant simulé pris seul.

L'art antérieur est par ailleurs illustré par les brevets suivants :

- Le brevet EP-A-553622 décrit un procédé de préparation et de séparation de paraxylène avec une étape d'adsorption sur un silicate contenant du fer et éventuellement du gallium et de l'aluminium permettant d'obtenir un premier mélange contenant du paraxylène et de l'éthylbenzène dans une proportion pondérale 1 : 1 et un second mélange contenant de l'orthoxylène et du métaxylène. La purification de ce premier mélange est réalisée entre -15°C et -80°C et plus spécifiquement à - 60°C selon l'exemple.

- Le brevet GB 1 420 796 décrit un procédé de séparation en phase vapeur de C₈ aromatiques dans au moins deux zones en parallèle. L'adsorbat contient du paraxylène et de l'éthylbenzène en proportion sensiblement identique et en outre renferme 9% de métaxylène. Cet adsorbat est ensuite soumis à une cristallisation.

5 - Le brevet US 3,813,452 décrit un procédé de séparation d'un mélange contenant des C₈ aromatiques et des C₈ non aromatiques qui délivre dans une zone de fractionnement, en tête une fraction non aromatique contenant 5% de paraxylène. Cette fraction de tête est soumise à une cristallisation (-40°C - 70°C) et le paraxylène est récupéré. Par contre, la fraction de queue riche en C₈ aromatiques est séparée dans une zone d'adsorption, éventuellement à contre-courant simulé et le paraxylène est récupéré. De plus, l'adsorption et la cristallisation ne sont pas couplés.

10 - Le brevet JP-A-55-139 327 décrit une adsorption d'un mélange d'aromatiques en C₈ suivie d'une cristallisation du paraxylène obtenu, entre +10°C et - 20°C.

Cependant l'adsorption est réalisée dans un pseudo lit mobile à trois zones. Il en résulte que la circulation continue du liquide ne peut être réalisée. D'autre part le taux de solvant sur charge atteint des valeurs très élevées (5 : 1 dans l'exemple).

15 Par ailleurs, il est suggéré un procédé de cristallisation avec un lavage au paraxylène haute pureté ou à l'eau. Si le paraxylène est utilisé, il en résulte une teneur en paraxylène dans le filtrat d'au moins 60% et donc un rendement en paraxylène extrait plus faible. Dans ces conditions, le filtrat ne peut être réintroduit dans la zone d'adsorption qu'en un endroit différent de celui de la charge. Celle-ci ne contient en effet que 17 à 22% de paraxylène.

20 L'objet de l'invention est de remédier aux inconvénients mentionnés. De manière générale l'invention concerne un procédé de séparation et de récupération de paraxylène contenu dans une charge d'hydrocarbures comprenant essentiellement des hydrocarbures aromatiques en C₈ caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

25 a) On met en contact en continu dans au moins une zone d'adsorption à co-courant simulé, ladite charge contenant du métaxylène, du paraxylène, de l'éthylbenzène et éventuellement de l'orthoxylène avec un lit d'adsorbant zéolitique en présence d'un solvant de désorption approprié, dans des conditions d'adsorption telles qu'on obtient une première fraction
30 contenant du solvant, du métaxylène, de l'éthylbenzène et éventuellement de l'orthoxylène et une deuxième fraction contenant essentiellement du paraxylène avec une pureté comprise entre 75 et 98% ;

35 b) On distille la première fraction pour séparer le solvant d'une part et le mélange métaxylène, éthylbenzène et éventuellement orthoxylène d'autre part ;

c) On isomérisé ledit mélange dans des conditions appropriées en présence d'hydrogène dans une zone d'isomérisation et l'on récupère un isomérat que l'on recycle vers l'étape a) après l'avoir distillé ;

5 d) on distille la deuxième fraction et l'on récupère le solvant d'une part et le paraxylène avec une pureté de 75 à 98% d'autre part ;

10 e) On procède à une cristallisation du paraxylène de l'étape d) dans une zone de cristallisation à une température comprise entre + 10°C et - 25°C et l'on obtient d'une part une liqueur mère que l'on recycle vers l'étape a) et d'autre part des cristaux de paraxylène imbibés de liqueur mère ; et

15 f) On lave avec un solvant de lavage approprié les cristaux de paraxylène dans une zone de lavage et on récupère les cristaux de paraxylène à un très grand degré de pureté, soit généralement au moins 99,3% et de préférence au moins 99,7%.

20 L'invention consiste donc à coupler de manière originale et simplifiée les deux procédés (la chromatographie liquide avec circulation continue et la cristallisation pour créer des conditions plus économiques de production du paraxylène de grande pureté.

25 Selon une caractéristique du procédé, les conditions opératoires et le choix de l'adsorbant sont choisis de telle façon que la première fraction corresponde à un raffinat (composé le moins sélectivement adsorbé) et que la deuxième fraction corresponde à un extrait (composé le plus sélectivement adsorbé).

30 Selon une autre caractéristique du procédé les conditions opératoires et le choix de l'adsorbant sont choisis de telle façon que la première fraction soit un extrait et que la deuxième fraction soit un raffinat.

35 Dans le procédé selon l'invention, la charge est tout d'abord traitée par chromatographie liquide, selon un procédé décrit dans le brevet US 4,402,832, à co-courant simulé contenant au moins 4 zones. Cette technique est utilisée pour produire selon l'invention un paraxylène de faible pureté (75 à 98%, de préférence 85 à 90%), ce qui permet une productivité considérablement améliorée (volume de charge traitée par volume d'adsorbant et par heure), un ratio solvant sur charge baissé d'au moins un tiers, un taux de récupération du paraxylène d'au moins 98% et l'emploi d'un nombre de lits distincts

beaucoup plus faible : par exemple, on peut réduire ce nombre de vingt quatre à huit. L'augmentation du taux de récupération du paraxylène signifie une diminution de la taille de la boucle d'isomérisation tant par rapport au procédé de cristallisation que par rapport au procédé de chromatographie liquide continue. On évite ainsi de forts taux de recyclage vers l'isomérisation et de ce fait un surdimensionnement de la boucle isomérisation séparation.

Selon l'invention, dans la seconde étape du procédé, on purifie la seconde fraction de la première étape (paraxylène déjà concentré). Cette étape correspond à la phase finale de purification des procédés de séparation par cristallisation existant sur le marché (par exemple le procédé ARCO). Pour une seconde fraction contenant 85 à 90% de paraxylène cette cristallisation sera avantageusement opérée entre + 5°C et -15°C. On évite ainsi les coûts opératoires prohibitifs liés à la première étape de cristallisation, ce qui permet de continuer à opérer des unités de cristallisation devenues peu rentables ou techniquement dépassées.

La liqueur mère issue de la cristallisation peut alors être recyclée à la première étape, c'est-à-dire à l'alimentation de la chromatographie à co-courant simulé. D'autre part le solvant de lavage du gâteau de cristaux de paraxylène peut être redistillé.

Parmi les solvants de lavage des cristaux, on peut utiliser par exemple le n-pentane, l'eau ou du paraxylène purifié.

Selon un mode particulièrement avantageux de mise en oeuvre, on peut également créer une synergie entre les deux étapes (chromatographie-cristallisation) si le solvant d'élution utilisé en chromatographie et le solvant de lavage du gâteau de cristaux de p-xylène employé en cristallisation est commun ; alors une seule colonne de distillation du solvant suffit. Cette synergie apparaît clairement lorsque l'on utilise préférentiellement le toluène comme solvant commun aux deux étapes. Ce solvant a été décrit comme solvant d'élution pour la séparation des xylènes avec des adsorbants constitués principalement de zéolites X ou Y dont les sites échangeables sont coupés par des cations alcalins ou alcalino-terreux ; la zéolite Y échangée à la fois au baryum (45 à 65% des sites) et au potassium (35 à 55%) en particulier, donne de bons résultats. Par ailleurs, dans le procédé de cristallisation ARCO, on peut employer le toluène comme solvant de lavage du gâteau cristallin.

La juxtaposition des deux étapes impliquerait une distillation complète de la première et de la deuxième fraction de l'étape de chromatographie à co-courant simulé et une redistillation du toluène de lavage du p-xylène de la seconde étape de cristallisation. Par contre, l'intégration des deux étapes ci-dessus du procédé permet de simplifier les opérations. Du fait que l'on ne demande à la première étape qu'une performance réduite en ce qui concerne la pureté du p-xylène, il n'y a généralement pas d'inconvénient à utiliser un solvant impur comme solvant de désorption ; cette impureté peut être du métaxylène contenu dans le toluène de lavage des cristaux de la seconde étape. La liqueur mère de cristallisation peut également contenir un peu de toluène, ce qui n'est pas gênant lorsque cette dernière est recyclée à la première étape de chromatographie continue. La colonne de distillation de la deuxième fraction contenant le paraxylène de la première étape peut être réglée avec un taux de reflux tel que le toluène recueilli en tête contienne jusqu'à 2% du paraxylène impur et avec un taux de rebouillage tel que le paraxylène impur contienne jusqu'à 3% de toluène. La colonne à distiller de la première fraction contenant du métaxylène et de l'éthylbenzène de la première étape peut également être réglée avec un taux de reflux tel que le toluène contienne jusqu'à 2% de C₈ aromatiques. Par contre, il est préférable d'éviter de laisser du toluène dans le mélange métaxylène, éthylbenzène, orthoxylène renvoyé à l'isomérisation de manière à ne pas augmenter la taille de cette dernière. La réduction des taux de reflux de ces colonnes permet notablement de minimiser la taille des colonnes et donc de réduire les coûts énergétiques liés à la séparation du solvant. Par ailleurs, la consommation en solvant pour l'ensemble du procédé est moindre.

Généralement, la charge est une coupe d'hydrocarbures de point d'ébullition compris entre 136°C et 145°C. Lorsque la charge contient de l'orthoxylène celui-ci peut être distillé dans des conditions adéquates avant l'étape a).

Selon une caractéristique du procédé, le solvant de désorption et le solvant de lavage des cristaux peuvent être un solvant de point d'ébullition inférieur à celui de la charge tel que le toluène, ou supérieur à celui de la charge tel que le cumène. Comme il a été dit ci-avant, on préfère utiliser le toluène parce qu'il est moins cher et parce qu'il est largement utilisé dans les procédés de cristallisation existants.

Dans ce cas, le solvant récupéré lors de l'étape b) peut être recyclé dans la zone d'adsorption et/ou dans la zone de lavage, le solvant impur résultant du lavage peut être recyclé à l'étape b) et/ou à l'étape d) de distillation et le solvant résultant de l'étape d) de distillation peut être recyclé vers la zone d'adsorption et/ou vers la zone de lavage.

5 Selon une autre caractéristique, le solvant de désorption peut être un solvant de point d'ébullition supérieur à celui de la charge tel que le paradiéthylbenzène et le solvant de lavage peut être un solvant de point d'ébullition inférieur à celui de la charge tel que le toluène.

10 Le solvant récupéré lors des étapes b) et d) peut alors être recyclé dans la zone d'adsorption et le solvant impur résultant du lavage est soumis à une distillation séparée adaptée à délivrer du solvant pur recyclé vers l'étape de lavage dans la zone de cristallisation et un mélange de paraxylène, de métaxylène, d'éthylbenzène et éventuellement d'orthoxylène recyclé vers l'étape d'adsorption.

15 L'invention concerne aussi le dispositif et plus particulièrement une unité de séparation et de purification du paraxylène contenu dans une charge d'hydrocarbures comprenant essentiellement les hydrocarbures aromatiques en C₈. Cette unité comporte en combinaison :

20 a) une unité (8) d'adsorption dite à co-courant simulé comprenant une pluralité de colonnes (6, 7) remplies d'un adsorbant zéolitique, un moyen d'alimentation (4) en une charge, un moyen d'alimentation (11) en un solvant de désorption recyclé, un moyen (10) d'évacuation de la première fraction et un moyen d'évacuation (9) de la deuxième fraction, ladite unité d'adsorption étant adaptée à délivrer la deuxième fraction contenant le paraxylène à une pureté appropriée et avec une productivité améliorée ;

25 b) une première unité de distillation (12) connectée audit moyen d'évacuation de la première fraction comprenant une sortie (14) en tête et une sortie (15) en fond. Selon que le solvant est plus léger ou plus lourd que la charge celui-ci sortira en tête ou en fond de ladite unité et sera recyclé au moins en partie par le moyen (11) vers l'unité d'adsorption tandis que la première fraction débarrassée du solvant sera évacuée par ladite
30 sortie (15) ;

c) une unité d'isomérisation (21) ayant une entrée connectée à la sortie (15) de l'unité de distillation (12) et une sortie délivrant un isomérat relié à une troisième unité de distillation (23) définie ci-dessous ;

35

d) une troisième unité (23) de distillation adaptée à délivrer par une sortie un isomérat distillé qui est recyclé par les moyens appropriés (2) vers l'unité d'adsorption et par une autre sortie des produits légers produits au cours de l'isomérisation ; et

5 e) une deuxième unité de distillation (16) connectée audit moyen d'évacuation de la deuxième fraction contenant le paraxylène (9) comprenant, soit en tête soit en fond selon que le solvant est plus léger ou plus lourd que la charge, une sortie (17) adaptée à délivrer le solvant de désorption qui est recyclé au moins en partie par le moyen de recyclage (11) vers l'unité d'adsorption et une deuxième sortie (19) adaptée à délivrer du paraxylène de
10 pureté comprise habituellement entre 75 et 98% ;

f) au moins une unité de cristallisation du paraxylène de l'étape e) connectée à la sortie (19) adaptée à fonctionner à une température de -25°C à + 10°C, ladite unité de cristallisation comprenant en outre une unité de lavage des cristaux obtenus qui comporte
15 une alimentation (18) en un solvant de lavage approprié, une première sortie délivrant une solution mère qui est recyclée par des moyens de recyclage (3) vers l'unité d'adsorption et une seconde sortie (25) de récupération des cristaux purs.

Selon une caractéristique du dispositif, l'unité de lavage peut comprendre une ligne de
20 récupération de solvant impur habituellement connectée à un organe de distillation adapté à séparer du solvant pur qui est généralement recyclé vers l'unité de lavage de l'unité de cristallisation par une ligne de recyclage.

Selon une autre caractéristique du dispositif, lorsque le solvant recyclé vers l'unité
25 d'adsorption par les moyens de recyclage et le solvant recyclé vers l'unité de lavage sont un seul et même solvant, ce dernier provient en général au moins en partie de l'unité de distillation de la deuxième fraction et/ou au moins en partie de l'unité de distillation de la première fraction qui peut aussi distiller le solvant impur comme mentionné ci-dessus, ce qui évite un surcoût en investissement.

30 Parmi l'ensemble des solvants susceptibles d'être utilisés, on a remarqué que les hydrocarbures mono-aromatiques permettaient d'obtenir de bons résultats.

Selon une autre caractéristique du dispositif, le solvant de désorption recyclé vers l'unité
35 d'adsorption peut être le paradiéthylbenzène et le solvant recyclé vers l'étape de lavage peut être le toluène. Dans ces conditions la solution récupérée en fond de l'organe de

distillation du solvant impur est recyclé vers l'unité d'adsorption par des moyens de recyclage appropriés.

5 Les conditions opératoires de l'unité de séparation et de récupération en tant qu'extrait du paraxylène selon l'invention sont généralement les suivantes :

1 0 - Unité d'adsorption en co-courant simulé : la longueur utile totale des colonnes d'adsorption est habituellement comprise entre 10 et 30 mètres et de préférence entre 15 et 25 mètres. Cette longueur est divisée en un nombre de lits compris entre 6 et 24 et de préférence de 8 à 12. Le nombre d'enceintes renfermant ces lits est compris entre 1 et le nombre desdits lits et de préférence entre 2 et 4. Le nombre de zones (portion de colonnes compris entre une ligne d'entrée et une ligne de sortie et vice versa) est d'au moins 4. La température est en général comprise entre 140°C et 185°C et de préférence entre 150°C et 175°C.

1 5 La vitesse linéaire moyenne rapportée à l'enceinte au réacteur vide est comprise entre 0,4 et 1,2 cm/s et de manière préférée entre 0,8 et 1 cm/s.

Le taux de solvant (rapport du débit de solvant au débit de charge) est compris entre 1,20 et 2,5 et de manière préférée entre 1,35 et 1,7.

2 0 Lorsque le solvant de désorption est le toluène, la zéolite préférée est une zéolite Y telle que définie dans le brevet US 3,558,730, en particulier un échange à la fois au baryum (45 à 65% des sites) et potassium (35 à 55% des sites) donne de bons résultats.

2 5 Lorsque le solvant de désorption est le paradiéthylbenzène, la zéolite préférée est une zéolite X telle que définie dans le brevet US 3,558,730. En particulier un échange quasi total au baryum avec un taux résiduel en sodium inférieur à 0,3% des sites donne de bons résultats.

3 0 Dans les deux cas, la zéolite sera avantageusement employée sous forme de billes de granulométrie comprise entre 0,25 et 1 mm de diamètre et de manière préférée comprise entre 0,315 et 0,8 mm de diamètre.

Dans les deux cas, la teneur en eau de la zéolite sera maintenue en dessous de 6% poids et de manière préférée en dessous de 3% poids.

3 5 Parmi les zéolites X, celle échangée avec Ba par exemple permet aussi une bonne séparation en tant qu'extrait du paraxylène et de l'éthylbenzène comme impureté majeure.

Parmi les zéolites Y adsorbant sélectivement le paraxylène, celles échangées avec un seul cation tel que K, Rb, Cs, Ag (US 4,044,062) ou les zéolites HP (high pressure) avec du lithium (US 4,615,994) sont les plus couramment utilisées pour leur bonne sélectivité. Les zéolites Y et X échangées avec deux cations K + Ba, K + Be ; K + Mg, K + Rb, K + Cs, Rb + Ba, Cs + Ba, K + Cu donnent de bons résultats. On peut par ailleurs utiliser des zéolites telles que ZSM5, ZSM11 ou β pour adsorber sélectivement le paraxylène.

Par contre, les zéolites Y échangées par exemple avec Li, Na, Be, Mg, Ca, Sr, Mn, Cd, Cu, Ni ou avec une paire d'ions telle que Cu + Cd, Cu + Ag et Zn + Ag permettent d'adsorber sélectivement le méta- et l'orthoxylène et d'obtenir un raffinat contenant le paraxylène en majeure partie (US 4,044,062).

- Unité de cristallisation du paraxylène basse pureté. De nombreux procédés étant disponibles, on ne donnera que, par exemple, les conditions opératoires du procédé ARCO : pour une charge contenant de 85 à 90% de paraxylène, température du cristalliseur : + 5°C à - 15°C

pureté du paraxylène : 99,75%

rendement en paraxylène : 88 à 94%

teneur en paraxylène de la liqueur mère : 25 à 45%

taux de lavage : 0,8 à 2 volumes de toluène par volume de cristaux de paraxylène

teneur en toluène du paraxylène purifié avant distillation finale : 15 à 35% poids.

- Unité d'isomérisation de la première fraction constitué d'un mélange de métaxylène éthylbenzène et éventuellement orthoxylène.

De nombreux procédés sont disponibles. Certains convertissent l'éthylbenzène en xylènes tels que les procédés UOP et Engelhardt, ces procédés emploient un catalyseur bifonctionnel à base de platine sur alumine et de mordenite sous forme H tandis qu'un autre craque l'éthylbenzène en benzène et éthylène : il s'agit du procédé Mobil qui emploie un catalyseur à base de zéolite ZSM5. On donne, à titre indicatif, les conditions opératoires de la première

classe de procédés :

température : 380 à 420°C

pression : 10 à 40 bar d'hydrogène

vitesse spatiale : 2 à 4 kg par kg et par heure

taux de conversion en C₈ aromatiques : 92 à 96%

taux de conversion de l'éthylbenzène en xylènes : 35 à 55%.

L'invention sera mieux comprise au vu du schéma illustrant de manière non limitative le procédé et le dispositif.

- 5 Les conditions opératoires et l'adsorption sont choisies à titre d'exemple de façon que la première fraction contenant le métaxylène et l'éthylbenzène soit un raffinat et la deuxième fraction contenant essentiellement le paraxylène soit un extrait.

- 10 On véhicule par un ligne 1 une charge comprenant environ 20% d'éthylbenzène, 18% de paraxylène, 45% de métaxylène et 17% d'orthoxylène. On y joint par une ligne 2 un effluent recyclé dont la teneur en éthylbenzène est sensiblement plus faible, typiquement 8 à 13% et qui contient des impuretés non aromatiques. Par une ligne 3 on introduit un autre effluent recyclé dont la teneur en paraxylène est plus forte, typiquement 25 à 45%. Une ligne 4 récupère la charge et ces deux effluents, elle véhicule un mélange de composition approximative, paraxylène 20 à 22,5, éthylbenzène 9 à 14%, orthoxylène 20 à 22,5%,
15 métaxylène 45 à 50% qui est introduit dans une unité 8 de chromatographie d'adsorption en co-courant simulé comprenant un nombre limité de colonnes 6 et 7 remplies d'un adsorbant zéolitique, chacune des colonnes étant divisée en un nombre limité de sections (le nombre total des sections de colonnes étant compris entre 8 et 12), la productivité exprimée par rapport à la charge traitée étant d'environ 0,3 m³ par m³ de tamis et par
20 heure exprimée aux conditions ambiantes. On désorbe par du toluène, à raison d'environ 1,45 m³ de toluène par m³ de charge, la température opératoire étant à peu près 160°C. On soutire de cette unité par une ligne 10 un raffinat appauvri en paraxylène contenant essentiellement du toluène, du métaxylène, de l'éthylbenzène et de l'orthoxylène et par une ligne 9 un extrait de composition enrichie en paraxylène contenant essentiellement du
25 toluène et du paraxylène, l'impureté majeure étant l'éthylbenzène. Le raffinat est introduit dans une colonne à distiller 12 (température de tête 125°C, température de fond 160°C par exemple) dans laquelle est également recyclé du toluène impur par une ligne 13 provenant de l'unité de lavage d'une unité de cristallisation précisée ci-dessous. On soutire en tête par une ligne 14 du toluène (environ 37% de la quantité introduite par exemple)
30 contenant par exemple, moins de 200 ppm de coupe C₈ aromatique et l'on soutire en fond de cette colonne par une ligne 15 un liquide (raffinat débarrassé du solvant) riche en éthylbenzène, en métaxylène et en orthoxylène et appauvri en paraxylène (moins de 0,5% par exemple) que l'on envoie dans une unité d'isomérisation 21. Ce raffinat est mis en contact avec de l'hydrogène introduit par une ligne 20 et avec un catalyseur à base de
35 mordénite et de platine sur alumine à environ 380°C. Une ligne 22 conduit l'isomérat de la sortie du réacteur vers une colonne à distiller 23 (température de tête 90°C, température

de fond 160°C par exemple). On soutire en tête des hydrocarbures de C₁ à C₅, de l'hexane, du cyclohexane, du benzène et du toluène et en fond de cette colonne par une ligne 2, un effluent contenant 8 à 13% d'éthylbenzène, 21 à 24% de paraxylène, 21 à 24% d'orthoxylène, de 45 à 50% de métaxylène et des impuretés non aromatiques, qui est recyclé vers l'unité de chromatographie liquide d'adsorption.

La ligne 9 introduit l'extrait dans une colonne à distiller 16 d'où l'on soutire en tête du toluène à moins de 0,2% de coupe C₈ aromatique (environ 63% de la quantité introduire par exemple) qui est recyclé par la ligne 11 vers l'alimentation en solvant de désorption de l'unité d'adsorption et vers l'unité de cristallisation. En fond de colonne 16 à environ 160°C on soutire le paraxylène basse pureté (à environ 90% de paraxylène) au moyen d'une ligne 19 qui le conduit dans une unité de cristallisation 5 fonctionnant à environ -10°C. Dans cette unité 5 on produit d'une part une solution ou liqueur mère appauvrie en paraxylène (environ 38%) qui est recyclée par la ligne 3 à l'entrée de l'unité de chromatographie liquide au point d'introduction de la charge et d'autre part un gâteau de cristaux de paraxylène imbibé de solution mère. Ce gâteau est centrifugé et lavé par du toluène dans une unité non représentée sur la figure. Le toluène de lavage est amené par la ligne 18 et peut provenir comme représenté sur la figure de l'unité de distillation du raffinat 12 et/ou encore de l'unité de distillation de l'extrait 16. On récupère de l'unité 5 du paraxylène refondu de pureté 99,75% par une ligne 25 et du toluène impur que l'on envoie par la ligne 13 vers la distillation 12.

On a donc décrit un mode de réalisation où le solvant de désorption de l'unité d'adsorption et le solvant de lavage de l'unité de cristallisation sont un seul et même solvant : le toluène.

Dans le cas où le paradiéthylbenzène est le solvant de désorption et le toluène le solvant de lavage, les unités de distillation 12 et 16 n'alimentent en solvant que l'unité d'adsorption. Un organe de distillation supplémentaire est alors nécessaire pour distiller le toluène utilisé dans l'unité de lavage de l'unité de cristallisation. Ce toluène sensiblement pur est ensuite recyclé vers l'unité de lavage tandis que la solution récupérée en fond de distillation est jointe à la liqueur mère et recyclée vers l'unité d'adsorption par la ligne 3.

REVENDICATIONS

- 1) Procédé de séparation et de récupération de paraxylène contenu dans une charge d'hydrocarbures comprenant essentiellement des hydrocarbures aromatiques en C₈ le
5 procédé comportant une étape d'adsorption de la charge délivrant une première fraction et une seconde fraction, une étape d'isomérisation de la première fraction et une étape de cristallisation de la seconde fraction, le procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- 10 a) on met en contact en continu dans au moins une zone d'adsorption à co-courant simulé, ladite charge contenant du métaxylène, du paraxylène de l'éthylbenzène et éventuellement de l'orthoxylène avec un lit d'adsorbant zéolitique en présence d'un solvant de désorption approprié dont le débit par rapport à celui de la charge est de 1,2 à 2,5 dans des conditions d'adsorption telles qu'on obtient la première fraction
15 contenant du solvant, du métaxylène, de l'éthylbenzène et éventuellement de l'orthoxylène et la seconde fraction contenant essentiellement du paraxylène avec une pureté comprise entre 75 et 98% et avec une productivité améliorée ;
- 20 b) on distille la première fraction pour séparer le solvant d'une part et le mélange métaxylène, éthylbenzène et éventuellement orthoxylène d'autre part ;
- c) on isomérisise ledit mélange dans des conditions appropriées en présence d'hydrogène dans une zone d'isomérisation et l'on récupère un isomérat que l'on recycle vers l'étape a) après l'avoir distillé ;
25
- d) on distille la deuxième fraction et l'on récupère le solvant d'une part et le paraxylène avec une pureté de 75 à 98% d'autre part ;
- 30 e) on procède à une cristallisation du paraxylène de l'étape d) dans une zone de cristallisation à une température comprise entre + 10°C et - 25°C et l'on obtient d'une part une liqueur mère que l'on recycle vers l'étape a) et d'autre part des cristaux de paraxylène imbibés de liqueur mère ;
- 35 f) on lave avec un solvant de lavage approprié les cristaux de paraxylène dans une zone de lavage et l'on récupère les cristaux de paraxylène à un très grand degré de pureté.

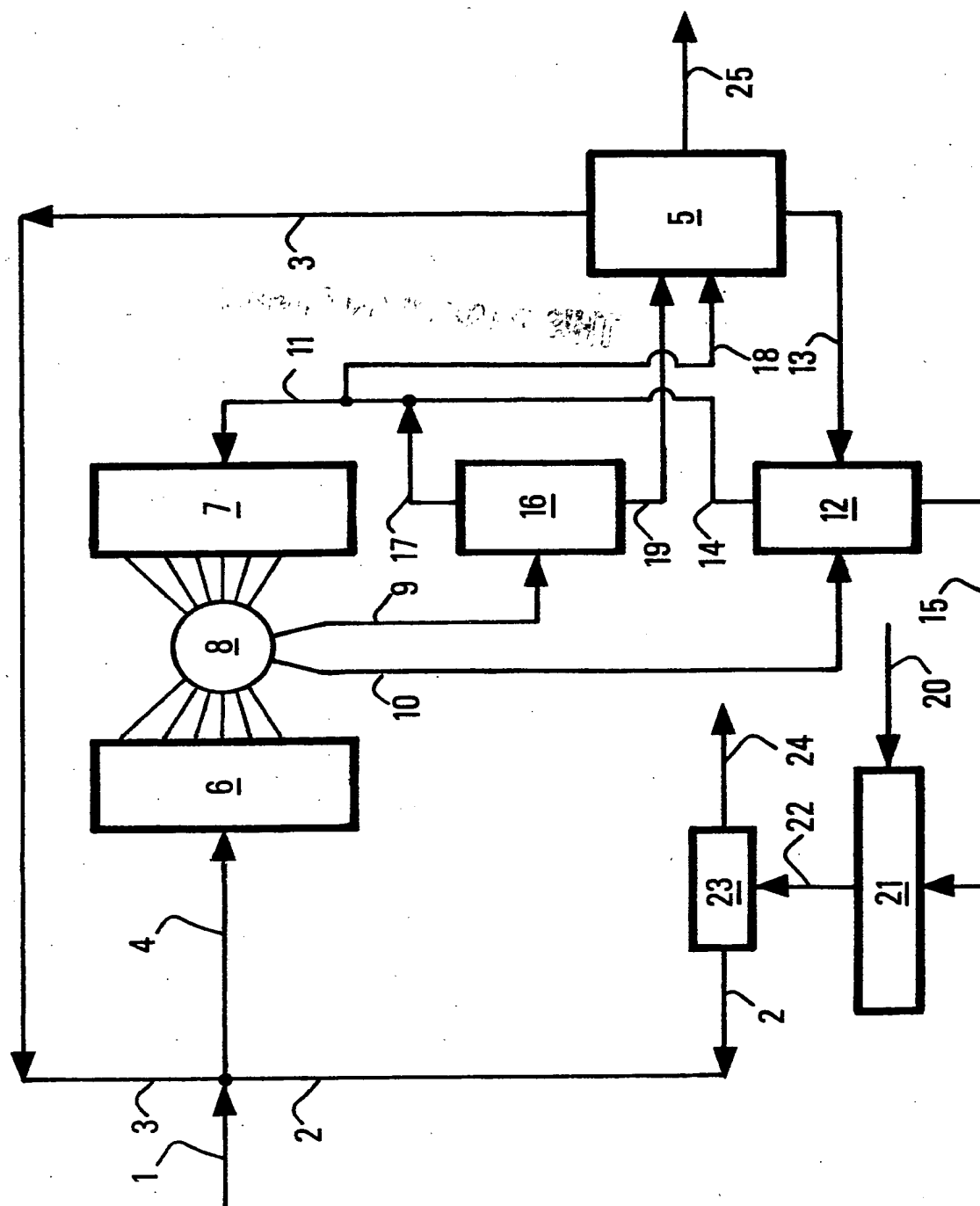
- 2) Procédé selon la revendication 1 dans lequel la première fraction est un raffinat et la deuxième fraction est un extrait.
- 5 3) Procédé selon la revendication 1 dans lequel la première fraction est un extrait et la deuxième fraction est un raffinat.
- 4) Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel ladite charge contient de l'orthoxylène qui est séparé par distillation avant l'étape a).
- 10 5) Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel la charge est une coupe d'hydrocarbures de point d'ébullition compris entre 136°C et 145°C.
- 15 6) Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel la seconde fraction de l'étape a) contient du paraxylène dont la pureté est comprise entre 85 et 90%.
- 7) Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel les conditions d'adsorption dans l'unité d'adsorption à co-courant simulé sont les suivantes :
température : 140 - 185°C,
20 taux de solvant : 1,35 - 1,7
vitesse linéaire moyenne rapportée au réacteur vide : 0,4 - 1,2 cm.s⁻¹
nombre de lits : 6 - 24, de préférence 8 - 12
- 25 8) Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel la cristallisation du paraxylène lors de l'étape e) est effectuée à une température de + 5 à - 15°C.
- 9) Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel le solvant de désorption et le solvant de lavage sont un seul et même solvant.
- 30 10) Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel le solvant de désorption est un solvant de point d'ébullition supérieur à celui de la charge tel que le paradiéthylbenzène et dans lequel le solvant de lavage est un solvant de point d'ébullition inférieur à celui de la charge tel que le toluène.
- 35 11) Procédé selon la revendication 9 dans lequel le solvant récupéré lors de l'étape b) est recyclé dans la zone d'adsorption et/ou dans la zone de lavage, le solvant impur

résultant du lavage est recyclé à l'étape b) et/ou à l'étape d) de distillation et dans lequel le solvant résultant de l'étape d) de distillation est recyclé vers la zone d'adsorption et/ou vers la zone de lavage.

- 5 12) Procédé selon la revendication 10 dans lequel le solvant récupéré lors de l'étape b) et d) de distillation est recyclé dans la zone d'adsorption et dans lequel le solvant impur résultant du lavage est soumis à une distillation séparée adaptée à délivrer du solvant pur recyclé vers l'étape de lavage dans la zone de cristallisation et un mélange des constituants de la charge recyclé vers l'étape a) d'adsorption.

10

PL.unique



THIS PAGE BLANK (USPTO)

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FR 9208498
FA 473766

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	EP-A-0 003 622 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH) * le document en entier *	1,4-8
A,D	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 5, no. 12 (C-40)(684) 24 Janvier 1981 & JP-A-55 139 327 (NIPPON KIHATSUYU K.K.) 31 Octobre 1980 * abrégé *	1,4
A,D	GB-A-1 420 796 (MOBIL OIL CORPORATION) * revendications 1-8; figures 1,2 *	1-6
A,D	US-A-3 813 452 (HERBERT J. BIESER) * le document en entier *	1-6
A D	DE-A-2 436 076 (BP CALIFORNIA LTD) * revendications 1-5 * & US-A-3 939 221	1
A	US-A-4 118 429 (THOMAS R. FRITSCH ET AL) * colonne 8, ligne 51 - colonne 10, ligne 65; figure 1 *	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C07C
Date d'achèvement de la recherche 17 MAI 1993		Examinateur RUFET J.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

THIS PAGE BLANK (USPTO)